# WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/27343 **A2** A61K 7/00 (43) Internationales 18. Mai 2000 (18.05.00) Veröffentlichungsdatum:

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/08287

- (22) Internationales Anmeldedatum: 30. Oktober 1999 (30.10.99)
- (30) Prioritätsdaten:

198 51 451.4

9. November 1998 (09.11.98) DE

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): COG-NIS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KAHRE, Jörg [DE/DE]; Am Treppchen 8, D-42799 Leichlingen (DE). BOYXEN, Norbert [DE/DE]; Rostenstrasse 29, D-47906 Kempen (DE). PRAT QUERALT, Esther [ES/ES]; Calle Guilleras, 18, E-08328 Alella (ES). BLASQUEZ, Fernandez, José [ES/ES]; Libia, 9, E-08228 Terrassa (ES).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

#### Veröffentlicht

Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

- (54) Title: COSMETIC AND/OR PHARMACEUTICAL PREPARATIONS
- (54) Bezeichnung: KOSMETISCHE UND/ODER PHARMAZEUTISCHE ZUBEREITUNGEN
- (57) Abstract

The invention relates to novel cosmetic and/or pharmaceutical preparations for use in the area of hair and skin care. The inventive preparations contain (a) quaternary esters and (b) partial glycerides, (c1) alcoholethoxylates and/or (c2) alkyl oligoglycosides and/or alkenyl oligoglycosides and/or (c3) polyolpoly-12-hydroxystearates and optionally contain (d1) fatty alcohols and/or (d2) cyclic carbonates. The agents are characterized by giving hair and improved soft touch and especially by making the skin feel pleasant.

#### (57) Zusammenfassung

Es werden neue kosmetische und/oder phamazeutische Zubereitungen für die Anwendung im Bereich der Haar- und Hautpflege vorgeschlagen, enthaltend (a) Esterquats und (b) Partialglyceride, (c1) Alkoholethoxylate und/oder (c2) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und/oder (c3) Polyolpoly-12-hydroxystearate sowie gegebenenfalls (d1) Fettalkohole und/oder (d2) cyclische Carbonate. Die Mittel zeichnen sich durch einen besseren Weichgriff der Haare und ein besonders angenehmes Hautgefühl aus.

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| AL | Albanien                     | ES | Spanien                     | LS | Lesotho                     | SI                     | Slowenien              |
|----|------------------------------|----|-----------------------------|----|-----------------------------|------------------------|------------------------|
| AM | Armenien                     | FI | Finnland                    | LT | Litauen                     | SK                     | Slowakei               |
| AT | Österreich                   | FR | Frankreich                  | LU | Luxemburg                   | SN                     | Senegal                |
| ΑÜ | Australien                   | GA | Gabun                       | LV | Lettland                    | SZ                     | Swasiland              |
| AZ | Aserbaidschan                | GB | Vereinigtes Königreich      | MC | Monaco ·                    | TD                     | Tschad                 |
| BA | Bosnien-Herzegowina          | GE | Georgien                    | MD | Republik Moldau             | TG                     | Togo                   |
| BB | Barbados                     | GH | Ghana                       | MG | Madagaskar                  | TJ                     | Tadschikistan          |
| BE | Belgien                      | GN | Guinea                      | MK | Die ehemalige jugoslawische | TM                     | Turkmenistan           |
| BF | Burkina Faso                 | GR | Griechenland                |    | Republik Mazedonien         | TR                     | Türkei                 |
| BG | Bulgarien                    | HU | Ungarn                      | ML | Mali                        | TT                     | Trinidad und Tobago    |
| ВJ | Benin                        | IE | Irland                      | MN | Mongolei                    | UA                     | Ukraine                |
| BR | Brasilien                    | IL | Israel                      | MR | Mauretanien                 | UG                     | Uganda                 |
| BY | Belarus                      | IS | Island                      | MW | Malawi                      | US                     | Vereinigte Staaten von |
| CA | Kanada                       | IT | Italien                     | MX | Mexiko                      |                        | Amerika                |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan                       | NE | Niger                       | $\mathbf{u}\mathbf{z}$ | Usbekistan             |
| CG | Kongo                        | KE | Kenia                       | NL | Niederlande                 | VN                     | Vietnam                |
| CH | Schweiz                      | KG | Kirgisistan                 | NO | Norwegen                    | YU                     | Jugoslawien            |
| CI | Côte d'Ivoire                | KP | Demokratische Volksrepublik | NZ | Neuseeland                  | ZW                     | Zimbabwe               |
| CM | Kamerun                      |    | Korea                       | PL | Polen                       |                        |                        |
| CN | China                        | KR | Republik Korea              | PT | Portugal                    |                        |                        |
| CU | Kuba                         | KZ | Kasachstan                  | RO | Rumänien                    |                        |                        |
| CZ | Tschechische Republik        | LC | St. Lucia                   | RU | Russische Föderation        |                        |                        |
| DE | Deutschland                  | LI | Liechtenstein               | SD | Sudan                       |                        |                        |
| DK | Dänemark                     | LK | Sri Lanka                   | SE | Schweden                    |                        |                        |
| EE | Estland                      | LR | Liberia                     | SG | Singapur                    |                        |                        |
|    |                              |    |                             |    |                             |                        |                        |

# Kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen

# Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen mit verbesserten sensorischen Eigenschaften für die Anwendung in der Haut- und Haarpflege, enthaltend Esterquats, Partialglyceride und ausgewählte Tenside in binären bzw. ternären Mischungen.

#### Stand der Technik

Esterquats stellen kationische Tenside dar, die wegen ihrer ausgezeichneten ökotoxikologischen Eigenschaften sowohl für den Bereich der Wäscheweichspülmittel als auch für kosmetische und pharmazeutischen Anwendungen zunehmend an Bedeutung gewinnen. Übersichten zu diesem Thema sind beispielsweise von R. Puchta et al. in Tens. Surf. Det., 30, 186 (1993), M. Brock in Tens. Surf. Det. 30, 394 (1993), R. Lagerman et al. in J. Am. Oil. Chem. Soc., 71, 97 (1994) sowie I. Shapiro et al. in Cosm.Toil. 109, 77 (1994) erschienen. In kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen werden Esterquats, vorzugsweise zusammen mit Fettalkoholen, zur Erzielung eines angenehmen weichen Haut- und Haargefühls eingesetzt. Sie können dabei sowohl in Emulsionen und Lotionen zur Hautpflege wie auch in tensidischen Mitteln wie beispielsweise Shampoos, Duschbädern, Spülungen, Conditionern und dergleichen für die Haarpflege enthalten sein. Nachteilig ist hierbei jedoch, daß der erwünschte weiche Griff der Haut und des Haares gelegentlich als stumpf und trocken empfunden wird, während vom Verbraucher ein weicher, glatter Griff gewünscht wird.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat darin bestanden, die Eigenschaften von Esterquats durch Zugabe von Additiven so zu verbessern, so daß niedrigviskose, lagerstabile Konzentrate resultieren, welche die gewünschten sensorischen Eigenschaften aufweisen und in Wasser selbstemulgierend sind.

# Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen, enthaltend

- (a) Esterquats und
- (b) Partialglyceride,
- (c1) Alkoholethoxylate und/oder
- (c2) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und/oder
- (c3) Polyolpoly-12-hydroxystearate sowie gegebenenfalls
- (d1) Fettalkohole und/oder
- (d2) cyclische Carbonate.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß der Zusatz von Stoffen, welche die Komponente (c) bilden, den Weichgriff von Mischungen aus Esterquats und Partialglyceriden sowie deren hautsensorischen Eigenschaften signifikant verbessern. Eine weitere Steigerung der Eigenschaften kann erzielt werden, wenn man den Gemischen aus Esterquats und Partialglyceriden mit den Stoffen der Gruppe (c) eine weitere Komponente der Gruppe (d) zusetzt. Die resultierenden Konzentrate sind wasserfrei, niedrigviskos, lagerstabil und beim Eintragen in wäßrige Phasen selbstemulgierend.

## **Esterquats**

Unter der Bezeichnung "Esterquats", welche die Komponente (a) bilden, werden im allgemeinen quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze verstanden. Es handelt sich dabei um bekannte Stoffe, die man nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten kann. In diesem Zusammenhang sei auf die Internationale Patentanmeldung WO 91/01295 (Henkel) verwiesen, nach der man Triethanolamin in Gegenwart von unterphosphoriger Säure mit Fettsäuren partiell verestert, Luft durchleitet und anschließend mit Dimethylsulfat oder Ethylenoxid quaterniert. Aus der Deutschen Patentschrift DE 4308794 C1 (Henkel) ist überdies ein Verfahren zur Herstellung fester Esterquats bekannt, bei dem man die Quaternierung von Triethanolaminestern in Gegenwart von geeigneten Dispergatoren, vorzugsweise Fettalkoholen, durchführt. Übersichten zu diesem Thema sind beispielsweise von R.Puchta et al. in Tens.Surf.Det., 30, 186 (1993), M.Brock in Tens.Surf.Det. 30, 394 (1993), R.Lagerman et al. in J.Am.Oil.Chem.Soc., 71, 97 (1994) sowie I.Shapiro in Cosm.Toil. 109, 77 (1994) erschienen.

Die quaternierten Fettsäuretriethanolaminestersalze folgen der Formel (I),

in der R¹CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R¹CO, R⁴ für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O),H-Gruppe, m, n und p in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12, r für Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht. Typische Beispiele für Esterquats, die im Sinne der Erfindung Verwendung finden können, sind Produkte auf Basis von Capronsäure. Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Isostearinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Arachinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Druckspaltung natürlicher Fette und Öle anfallen. Vorzugsweise werden technische C12/18-Kokosfettsäuren und insbesondere teilgehärtete C<sub>16/18</sub>-Talg- bzw. Palmfettsäuren sowie elaidinsäurereiche C<sub>16/18</sub>-Fettsäureschnitte eingesetzt. Zur Herstellung der quaternierten Ester können die Fettsäuren und das Triethanolamin im molaren Verhältnis von 1,1: 1 bis 3: 1 eingesetzt werden. Im Hinblick auf die anwendungstechnischen Eigenschaften der Esterquats hat sich ein Einsatzverhältnis von 1,2:1 bis 2,2:1; vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1,9 : 1 als besonders vorteilhaft erwiesen. Die bevorzugten Esterquats stellen technische Mischungen von Mono-, Di- und Triestern mit einem durchschnittlichen Veresterungsgrad von 1,5 bis 1,9 dar und leiten sich von technischer C<sub>16/18</sub>- Talg- bzw. Palmfettsäure (lodzahl 0 bis 40) ab. Aus anwendungstechnischer Sicht haben sich quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze der Formel (I) als besonders vorteilhaft erwiesen, in der R¹CO für einen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen, R2 für R1CO, R3 für Wasserstoff, R4 für eine Methylgruppe, m, n und p für 0 und X für Methylsulfat steht.

Neben den quaternierten Fettsäuretriethanolaminestersalzen kommen als Esterquats ferner auch quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen der Formel (II) in Betracht,

$$\begin{array}{c} R^4 \\ | \\ [R^1CO-(OCH_2CH_2)_mOCH_2CH_2-N^+-CH_2CH_2O-(CH_2CH_2O)_nR^2] \ X^- \\ | \\ R^5 \end{array}$$

in der R¹CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² für Wasserstoff oder R¹CO, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m und n in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

Als weitere Gruppe geeigneter Esterquats sind schließlich die quaternierten Estersalze von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen der Formel (III) zu nennen,

in der R¹CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² für Wasserstoff oder R¹CO, R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m und n in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

Hinsichtlich der Auswahl der bevorzugten Fettsäuren und des optimalen Veresterungsgrades gelten die für (I) genannten Beispiele auch für die Esterquats der Formeln (II) und (III). Üblicherweise gelangen die Esterquats in Form 50 bis 90 Gew.-%iger alkoholischer Lösungen in den Handel, die bei Bedarf problemlos mit Wasser verdünnt werden können.

# Partialglyceride

Partialglyceride, also Monoglyceride, Diglyceride und deren technische Gemische, welche die Komponente (b) bilden, können herstellungsbedingt noch geringe Mengen Triglyceride enthalten. Die Partialglyceride folgen vorzugsweise der Formel (IV),

$$CH_{2}O(CH_{2}CH_{2}O)_{x}COR^{7}$$

$$|$$

$$CHO(CH_{2}CH_{2}O)_{y}R^{8}$$

$$|$$

$$CH_{2}O(CH_{2}CH_{2}O)_{z}R^{9}$$

$$(IV)$$

in der R<sup>7</sup>CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> unabhängig voneinander für R<sup>7</sup>CO oder H und die Summe (x+y+z) für 0 oder Zahlen von 1 bis 100, vorzugsweise 5 bis 25 steht, mit

der Maßgabe, daß mindestens einer der beiden Reste R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> H bedeutet. Typische Beispiele sind Mono- und/oder Diglyceride auf Basis von Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Vorzugsweise werden technische Laurinsäureglyceride, Palmitinsäureglyceride, Stearinsäureglyceride, Isostearinsäureglyceride, Ölsäureglyceride, Behensäureglyceride und/oder Erucasäureglyceride eingesetzt, welche einen Monoglyceridanteil im Bereich von 50 bis 95, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-% aufweisen.

## Alkoholethoxylate

Alkoholethoxylate, welche die Komponente (c1) bilden, werden herstellungsbedingt als Fettalkoholoder Oxoalkoholethoxylate bezeichnet und folgen vorzugsweise der Formel (V),

R¹ºO(CH₂CH₂O)aH (V)

in der R¹º für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und a für Zahlen von 1 bis 50 steht. Typische Beispiele sind die Addukte von durchschnittlich 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 und insbesondere 10 bis 25 Mol an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isostearylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelenschen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Bevorzugt sind Addukte von 10 bis 40 Mol Ethylenoxid an technische Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettalkohol.

## Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside, welche die Komponente (c2) bilden, stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die der Formel (VI) folgen,

 $R^{11}O-[G]_q$  (VI)

in der R<sup>11</sup> für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und q für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Übersichtsarbeit von Biermann et al. in Starch/Stärke 45, 281 (1993), B.Salka in Cosm.Toil. 108, 89 (1993) sowie J.Kahre et al. in SÖFW-Journal Heft 8, 598 (1995) verwiesen.

Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl q in der allgemeinen Formel (VI) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während q in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte q = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert q für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad q von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R11 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelenschen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C8-C18-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C12-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer C9/11-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R11 kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C12/14-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

# Polyolpoly-12-hydroxystearate

Bei den Polyolpoly-12-hydroxystearaten, welche die Komponente (c3) bilden, handelt es sich um bekannte Stoffe, die beispielsweise unter den Marken "Dehymuls® PGPH" oder "Eumulgin® VL 75" (Abmischung mit Coco Glucosides im Gewichtsverhältnis 1:1) von der Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG vertrieben werden. In diesem Zusammenhang sei ferner auf die Internationale Patentanmeldung WO 95/34528 (Henkel) verwiesen. Die Polyolkomponente der Emulgatoren kann sich von Stoffen ableiten, die über mindestens zwei, vorzugsweise 3 bis 12 und insbesondere 3 bis 8 Hydroxylgruppen und 2 bis 12 Kohlenstoffatome verfügen. Typische Beispiele sind:

- (a) Glycerin und Polyglycerin;
- (b) Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol;
- (c) Methyolverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- (d) Alkyloligoglucoside mit 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- (e) Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit;
- (f) Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- (g) Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin.

Unter den erfindungsgemäß einzusetzenden Emulgatoren kommt Umsetzungsprodukten auf Basis von Polyglycerin wegen ihrer ausgezeichneten anwendungstechnischen Eigenschaften eine besondere Bedeutung zu. Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung von ausgewählten Polyglycerinen erwiesen, die die folgende Homologenverteilung aufweisen (in Klammern angegeben sind die bevorzugten Bereiche):

Glycerine:

5 bis 35 (15 bis 30) Gew.-%

Diglycerine:

15 bis 40 (20 bis 32) Gew.-%

Triglycerine:

10 bis 35 (15 bis 25) Gew.-%

Tetraglycerine:

5 bis 20 (8 bis 15) Gew.-%

Pentaglycerine:

2 bis 10 (3 bis 8) Gew.-%

Oligoglycerine:

ad 100

Gew.-%

#### Fettalkohole

Unter Fettalkoholen, welche die Komponente (d1) bilden, sind primäre aliphatische Alkohole der Formel (VII) zu verstehen,

R<sup>12</sup>OH (VII)

in der R¹² für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelenschen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Bevorzugt sind technische Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Kokos-, Palm-, Palm-kern- oder Talgfettalkohol.

## Cyclische Carbonate

Cyclische Carbonate, welche die Komponente (d2) bilden, werden üblicherweise durch Umesterung von Dimethylcarbonat oder Diethylcarbonat mit Glycerin oder vicinalen Diolen, vorzugsweise 1,2-Diolen hergestellt. Typische Beispiele für geeignete cyclische Carbonate sind die Umesterungsprodukte der genannten niederen Dialkylcarbonate mit Ethylenglycol, 1,2-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,2-Doctandiol, 1,2-Doctandiol, 1,2-Doctandiol und 1,2-Hexadecandiol. Die genannten Diole werden in der Regel durch Ringöffnung der entsprechenden endständigen Olefinepoxide mit Wasser hergestellt; analog können natürlich auch 1,2-Diole als Ausgangsstoffe dienen, die auf Basis von innenständigen Olefinepoxiden gewonnen werden. Aus anwendungstechnischer Sicht ist der Einsatz von Glycerincarbonat bevorzugt. Der Anteil der cyclischen Carbonate an den kosmetischen Mitteln kann 0,01 bis 50, vorzugsweise 0,1 bis 30 und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% betragen.

## Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen pharmazeutischen und kosmetischen Zubereitungen können zur Herstellung von Haut- und Haarbehandlungsmittel eingesetzt werden. Im einfachsten Fall reicht es dazu aus, die Mischungen mit Wasser auf eine Anwendungskonzentration zu verdünnen. Die Mittel, wie beispielsweise Haarshampoos, Haarlotionen, Schaumbäder, Cremes, Gele, Lotionen oder Salben und dergleichen, können aber ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe milde Tenside, Ölkörper,

Emulgatoren, Überfettungsmittel, Perlglanzwachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Polymere, Siliconverbindungen, Fette, Wachse, Stabilisatoren, biogene Wirkstoffe, Deowirkstoffe, Antischuppenmittel, Filmbildner, Quellmittel, UV-Lichtschutzfaktoren, Antioxidantien, Hydrotrope, Konservierungsmittel, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Solubilisatoren, Parfümöle, Farbstoffe und dergleichen enthalten.

Eine typische erfindungsgemäße Zubereitung weist folgende Zusammensetzung auf:

```
0,5 bis 30, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% Komponente (a), 0,5 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% Komponente (b), 0,5 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% Komponente (c1), 0,5 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% Komponente (c2), 0,5 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% Komponente (c3), 0 bis 30, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-% Komponente (d1), 0 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-% Komponente (d2).
```

Typische Beispiele für geeignete milde, d.h. besonders hautverträgliche **Tenside** sind Fettalkoholpolyglycolethersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Fettsäureglutamate, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucoside, Fettsäureglucamide, Alkylamidobetaine und/oder Proteinfettsäurekondensate, letztere vorzugsweise auf Basis von Weizenproteinen.

Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren mit linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>-Carbonsäuren mit linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen, Ester von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von Hydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen, insbesondere Dioctyl Malate, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren, Ester von C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare und verzweigte C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoholen (z.B. Finsolv® TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Dialkylether mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro

Alkylgruppe, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht.

Als **Emulgatoren** kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- (1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
- (2) C<sub>12/18</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- (3) Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- (4) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl:
- (5) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester, wie z.B. Polyglycerinpolyricinoleat, Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat oder Polyglycerindimeratisostearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- (6) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl:
- (7) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C<sub>6/22</sub>-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z.B. Sorbit), Alkylglucoside (z.B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucoside (z.B. Cellulose);
- (8) Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;
- (9) Wollwachsalkohole;
- (10) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- (11) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß **DE** 1165574 PS und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin sowie
- (12) Polyalkylenglycole.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht.

C<sub>12/18</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus **DE 2024051 PS** als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,Ndimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acyldas Kokosacylaminopropylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C8/18-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine. N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-Nalkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevor-N-Kokosalkylaminopropionat, das das Tenside sind zugte ampholytische Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C<sub>12/18</sub>-Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Als **Perigianzwachse** kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycoldistearat; Fettsäurealkanolamide, speziell Kokosfettsäurediethanolamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fettsäuren wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von

Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole oder Hydroxyfettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride, Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten.

Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z.B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalene® von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingeengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z.B. eine quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere, wie z.B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®L/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amidomethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemviron), Polyaminopolyamide, wie z.B. beschrieben in der FR 2252840 A sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen, wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen, wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol.

Als anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere kommen beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylace-

tat/Butylmaleat/ Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, unvernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/ Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymere sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone in Frage.

Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid-und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Eine detaillierte Übersicht über geeignete flüchtige Silicone findet sich zudem von Todd et al. in Cosm.Toil. 91, 27 (1976).

Typische Beispiele für **Fette** sind Glyceride, als **Wachse** kommen u.a. Bienenwachs, Carnaubawachs, Candelillawachs, Montanwachs, Paraffinwachs, hydriertes Ricinusöle, bei Raumtemperatur feste Fettsäureester oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z.B. Cetylstearylalkohol oder Partialglyceriden in Frage. Als **Stabilisatoren** können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat bzw. –ricinoleat eingesetzt werden.

Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Desoxyribonucleinsäure, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen.

Als Deowirkstoffe kommen z.B. Antiperspirantien wie etwa Aluminiumchlorhydate in Frage. Hierbei handelt es sich um farblose, hygroskopische Kristalle, die an der Luft leicht zerfließen und beim Eindampfen wäßriger Aluminiumchloridlösungen anfallen. Aluminiumchlorhydrat wird zur Herstellung von schweißhemmenden und desodorierenden Zubereitungen eingesetzt und wirkt wahrscheinlich über den partiellen Verschluß der Schweißdrüsen durch Eiweiß- und/oder Polysaccharidfällung [vgl. J.Soc.Cosm.Chem. 24, 281 (1973)]. Unter der Marke Locron® der Hoechst AG, Frankfurt/FRG, befindet beispielsweise sich ein Aluminiumchlorhydrat im Handel, das der Formel [Al2(OH)5CI]\*2,5 H2O entspricht und dessen Einsatz besonders bevorzugt ist [vgl. J.Pharm.Pharmacol. 26, 531 (1975)]. Neben den Chlorhydraten können auch Aluminiumhydroxylactate sowie saure Aluminium/Zirkoniumsalze eingesetzt werden. Als weitere Deowirkstoffe können Esteraseinhibitoren zugesetzt werden. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Trialkylcitrate wie Trimethylcitrat, Tripropylcitrat, Triisopropylcitrat, Tributylcitrat und insbesondere Triethylcitrat (Hydagen® CAT, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG). Die Stoffe inhibieren die Enzymaktivität

und reduzieren dadurch die Geruchsbildung. Wahrscheinlich wird dabei durch die Spaltung des Citronensäureesters die freie Säure freigesetzt, die den pH-Wert auf der Haut soweit absenkt, daß dadurch die Enzyme inhibiert werden. Weitere Stoffe, die als Esteraseinhibitoren in Betracht kommen, sind Dicarbonsäuren und deren Ester, wie beispielsweise Glutarsäure, Glutarsäuremonoethylester, Glutarsäurediethylester, Adipinsäure, Adipinsäuremonoethylester, Adipinsäurediethylester, Malonsäure und Malonsäurediethylester, Hydroxycarbnonsäuren und deren Ester wie beispielsweise Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Weinsäurediethylester. Antibakterielle Wirkstoffe, die die Keimflora beeinflussen und schweißzersetzende Bakterien abtöten bzw. in ihrem Wachstum hemmen, können ebenfalls in den Stiftzubereitungen enthalten sein. Beispiele hierfür sind Chitosan, Phenoxyethanol und Chlorhexidingluconat. Besonders wirkungsvoll hat sich auch 5-Chlor-2-(2,4-dichlorphen-oxy)-phenol erwiesen, das unter der Marke Irgasan® von der Ciba-Geigy, Basel/CH vertrieben wird.

Als Antischuppenmittel können Climbazol, Octopirox und Zinkpyrethion eingesetzt werden. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Als Quellmittel für wäßrige Phasen können Montmorillonite, Clay Mineralstoffe, Pemulen sowie alkylmodifizierte Carbopoltypen (Goodrich) dienen. Weitere geeignete Polymere bzw. Quellmittel können der Übersicht von R.Lochhead in Cosm.Toil. 108, 95 (1993) entnommen werden.

Unter **UV-Lichtschutzfaktoren** sind beispielsweise bei Raumtemperatur flüssig oder kristallin vorliegende organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z.B. zu nennen:

- 3-Benzylidencampher bzw. 3-Benzylidennorcampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher wie in der EP 0693471 B1 beschrieben;
- 4-Aminobenzoesäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-ethylhexylester,
   4-(Dimethylamino)benzoesäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurerpropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene);
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester;

• Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon;

- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-ethylhexylester;
- Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyl Triazon, wie in der EP 0818450 A1 beschrieben;
- Propan-1,3-dione, wie z.B. 1-(4-tert.Butylphenyl)-3-(4'methoxyphenyl)propan-1,3-dion;
- Ketotricyclo(5.2.1.0)decan-Derivate, wie in der EP 0694521 B1 beschrieben.

# Als wasserlösliche Substanzen kommen in Frage:

- 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze;
- Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bomylidenmethyl)benzolsulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bomyliden)sulfonsäure und deren Salze.

Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert.Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzovlmethan (Parsol 1789), oder 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)-propan-1,3-dion. Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse Metalloxide bzw. Salze in Frage. Beispiele für geeignete Metalloxide sind insbesondere Zinkoxid und Titandioxid und daneben Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums und Cers sowie deren Gemische. Als Salze können Silicate (Talk), Bariumsulfat oder Zinkstearat eingesetzt werden. Die Oxide und Salze werden in Form der Pigmente für hautpflegende und hautschützende Emulsionen und dekorative Kosmetik verwendet. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. In Sonnenschutzmitteln werden bevorzugt sogenannte Mikro- oder Nanopigmente eingesetzt. Vorzugsweise wird mikronisiertes Zinkoxid verwendet.

Weitere geeignete UV-Lichtschutzfilter sind der Übersicht von P.Finkel in SÖFW-Journal 122, 543 (1996) zu entnehmen.

Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Camosin, D-Camosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. α-Carotin, β-Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure). Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ-Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Butioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis µmol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B. α-Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α-Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B. γ-Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, α-Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Superoxid-Dismutase, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO<sub>4</sub>) Selen und dessen Derivate (z.B. Selen-Methionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner **Hydrotrope**, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;

• technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;

- Methyolverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin.

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die in Anlage 6, Teil A und B der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen. Als Insekten-Repellentien kommen N,N-Diethyl-m-touluamid, 1,2-Pentandiol oder Insekten-Repellent 3535 in Frage, als Selbstbräuner eignet sich Dihydroxyaceton.

Als Parfümöle seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, ∞-Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden iedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nel-

kenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyral, Citronellol, Phenylethylalkohol, α-Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylaceton, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, β-Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenylessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romilllat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt - oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.

# Beispiele

Die Rezepturen 1 bis 10 sowie das Vergleichbeispiel V1 wurden durch Vermischen der Einzelkomponenten bei 25 °C gemäß der Tabelle 1 hergestellt.

<u>Tabelle 1:</u>
Conditioning-Shampoos (Zusammensetzung in Gew.-%)

| Zusammensetzung / Performance   | 1                                     | 2   | 3   | <b>4</b> | 5   | 6   | 7   | .8  | 9        | 10  | V1  |
|---|---------------------------------------|-----|-----|----------|-----|-----|-----|-----|----------|-----|-----|
| Dehyquart® F 100 Distearoylethyl Hydroxyethylmonium Methosulfate (and) Cetearyl Alcohol   |                                       | 1,5 | 1,5 | 1,5      | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5      | 1,5 | 5,5 |
| Lanette® O Cetearyl Alcohol   |                                       | 2,5 | 2,5 | 2,5      | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5      | 2,5 |     |
| Lamesoft® PO 65 Coco Glyceride (and) Glyceryl Oleate                                      | 2,0                                   |     |     |          | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0      | 2,0 | -   |
| Eumulgin® B2<br>Ceteareth-20  |                                       | 2,0 |     |          |     |     |     |     |          |     |     |
| Plantacare® APG 1200 Lauryl Glucoside   |                                       |     | 2,0 |          |     |     |     |     |          |     |     |
| Eumulgin® VL 75 Lauryl Glucoside (and) Polyceryl-2-Dipoly- hydroxystearate (and) Glycerin |                                       |     |     | 2,0      |     |     |     |     |          |     |     |
| Glycerin Carbonate  | 1,5                                   | 1,5 | 1,5 | 1,5      |     |     |     |     |          | 1,5 | 1,5 |
| Sojapolyol  |                                       |     |     |          | 1,5 |     |     |     | <u> </u> |     |     |
| Gluadin® W 40 Hydrolyzed Wheat Gluten and Protein   |                                       |     |     |          |     | 1,5 |     |     |          |     |     |
| Gluadin® WQ<br>Laurdimonium Hxdroxypropyl Hydrolyzed<br>Wheat Proteine                    |                                       |     |     |          |     |     | 1,5 |     |          |     |     |
| Polyquart® H 81 PEG-15 Coco Polyamine   |                                       |     |     |          |     |     |     | 1,5 |          |     |     |
| CosmediaGuar® C 261 Guar Hydroxypropyl Trimonium Chloride                                 |                                       |     |     |          |     |     |     |     | 1,5      |     |     |
| Dehyquart ® A Cetrimonium Chloride  |                                       |     |     |          |     |     |     |     |          | 1,0 |     |
| Wasser, dem. (and) Parfume Oil  | /asser, dem. (and) Parfume Oil ad 100 |     |     |          |     |     |     |     |          |     |     |

Die erfindungsgemäßen Rezepturen 1 bis 10 stellen niedrigviskose Emulsionen dar, die sich auch bei einer Lagerung von 4 Wochen bei 40 °C als stabil erwiesen. Alle 10 Conditioning-Shampoos wurden von 15 geschulten Probanden beurteilt. Dabei wurde jedes der 10 erfindungsgemäßen Produkte bezüglich des Weichgriffs der Haare um mindestens 20 % besser als das Vergleichsprodukt V1 beurteilt.

# Patentansprüche

1. Kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen, enthaltend

- (a) Esterquats und
- (b) Partialglyceride,
- (c1) Alkoholethoxylate und/oder
- (c2) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und/oder
- (c3) Polyolpoly-12-hydroxystearate sowie gegebenenfalls
- (d1) Fettalkohole und/oder
- (d2) cyclische Carbonate.
- 2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (a) Esterquats der Formel (I) enthalten,

$$\begin{array}{c} R^{4} \\ | \\ [R^{1}CO-(OCH_{2}CH_{2})_{m}OCH_{2}CH_{2}-N^{4}-CH_{2}CH_{2}O-(CH_{2}CH_{2}O)_{n}R^{2}] \ X^{-} \\ | \\ | \\ CH_{2}CH_{2}O(CH_{2}CH_{2}O)_{p}R^{3} \end{array}$$

in der R¹CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R¹CO, R⁴ für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine (CH₂CH₂O),H-Gruppe, m, n und p in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12, r für Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

3. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (a) Esterquats der Formel (II) enthalten,

in der R¹CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² für Wasserstoff oder R¹CO, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m und n in

Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

4. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (a) Esterquats der Formel (III) enthalten,

in der R¹CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² für Wasserstoff oder R¹CO, R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m und n in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

5. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (b) Partialglyceride der Formel (IV) enthalten,

```
CH_{2}O(CH_{2}CH_{2}O)_{x}COR^{7}
|
CHO(CH_{2}CH_{2}O)_{y}R^{8}
|
CH_{2}O(CH_{2}CH_{2}O)_{z}R^{9}
(IV)
```

in der R<sup>7</sup>CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> unabhängig voneinander für R<sup>7</sup>CO oder H und die Summe (x+y+z) für 0 oder Zahlen von 1 bis 100 steht, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der beiden Reste R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup>H bedeutet.

6. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (c1) Alkoholethoxylate der Formel (V) enthalten,

 $R^{10}O(CH_2CH_2O)aH$  (V)

in der R¹º für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und a für Zahlen von 1 bis 50 steht.

7. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (c2) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Forme! (VI) enthalten, (VI)

in der R<sup>11</sup> für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und q für Zahlen von 1 bis 10 steht.

- 8. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (c3) Polyglycerin-12-hydroxystearate enthält.
- 9. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie als fakultative Komponente (d1) Fettalkohole der Formel (VII) enthalten,

R<sup>12</sup>OH (VII)

in der R<sup>12</sup> für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht.

- 10. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie
  - (a) 0,5 bis 30 Gew .-% Esterquats und
  - (b) 0,5 bis 5 Gew.-% Partialglyceride,
  - (c1) 0,5 bis 10 Gew.-% Alkoholethoxylate und/oder
  - (c2) 0,5 bis 10 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und/oder
  - (c3) 0,5 bis 5 Gew.-% Polyolpoly-12-hydroxystearate sowie gegebenenfalls
  - (d1) 0 bis 30 Gew.-% Fettalkohol
  - (d2) 0 bis 5 Gew.-% cyclische Carbonate

enthalten, mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben gegebenenfalls mit Wasser und weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen zu 100 Gew.-% ergänzen.

11. Verwendung von Mischungen nach Anspruch 1 zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen.